Ueber die Einwirkung

von

Anisaldehyd auf Bernsteinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

JOHANNES POLITIS

aus Korfu.

STRASSBURG,
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552716_0062

ΤΟΙΣ ΕΜΟΙΣ ΓΟΝΕΥΣΙΝ

Ο ΓΡΑΨΑΣ.

Die nachstehende Untersuchung wurde während des Universitätsjahres 1884—1885 im chemischen Laboratorium der Universität Strassburg auf Veranlassung des Herrn Professor Doctor Rudolf Fittig ausgeführt.

Ich kann nicht umhin an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit reichlichst ertheilten Rath und Beistand meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Nachfolgende Untersuchung wurde ausgeführt mit der Absicht, zu erforschen, ob bei Anwendung eines Oxybenzaldehydes, die Reaction zwischen letzterem und einer zweibasischen Säure, denselben Verlauf nimmt wie bei Anwendung des Bittermandelöles. Jayne hat gezeigt[1], dass beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Bernsteinsäure resp. bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, auf nicht zu hoher Temperatur das Hauptproduct der Reaction die normale Lactonsäure, die *Phenylparaconsäure* $C_{11}H_{10}O_4$, bildet. Bei Anwendung von *Anisaldehyd* $C_8H_8O_2$ dürfte man nach Analogieschlüssen erwarten, dass dabei die analoge Lactonsäure, die *Methyloxyphenylparaconsäure* $C_{12}H_{12}O_5$, entstehen würde. Diese Säure ist aber sehr wahrscheinlich nicht existenzfähig; sie entsteht wenigstens bei dieser Reaction gar nicht, sondern es bildet sich als Hauptproduct eine sehr interessante einbasische Säure mit zwei Aldehydresten.

[1] Annalen 216. 101.

Bevor ich zur eigentlichen Beschreibung übergehe, will ich kurz bemerken, dass zur Darstellung des Anisaldehydes die Methode von Staedeler und Rossel[1], nämlich die Oxydation des Anethols mit Chromsäure-Gemisch, benutzt wurde. Die Ausbeute an Aldehyd nach dieser Methode ist eigentlich nicht befriedigend. Das Maximum der Ausbeute an reinem Aldehyd übersteigt kaum 40% des angewendeten Anethols, wenn auch mit der grössten Sorgfalt gearbeitet wird. Es wäre wünschenswerth, eine andere Methode zur Darstellung dieses Körpers ausfindig zu machen.

Ich versuchte zunächst die Reaction durch Erhitzen im Wasserbade im offenen Gefässe am Rückflusskühler zu Stande zu bringen; da aber die Ausbeute an krystallisirten Körpern eine zu geringe, die der harzigen Nebenproducten eine zu grosse war, und überdies mehr als die Hälfte des angewendeten Aldehydes unverändert zurück blieb, verliess ich bald diese Methode und versuchte jetzt die Reaction in geschlossenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen. Da sich schon im Wasserbade die Mischung sehr dunkel gefärbt hatte, erhitzte ich zunächst 30 Stunden lang auf 80° in der Hoffnung bei dieser niedrigen Temperatur die Lactonsäure zu erhalten. Aber auch bei dieser Temperatur bildet sich keine Spur von der Lactonsäure, und die Ausbeute an sonstigen krystallisirten Producten ist eine minimale. Nach vielfachen Versuchen bei verschiedener Temperatur und Dauer der Einwirkung hat sich herausgestellt, dass die beste Ausbeute an krystallisirten Producten bei 120° und 30—40 stündigem Erhitzen erreicht wird. Nach dem Erkalten ist dann der Inhalt der Röhren fast voll-

[1] Annalen 151. 28.

ständig fest und intensiv dunkelbraun gefärbt; in den Röhren ist ein ziemlich grosser Druck vorhanden, welcher hauptsächlich durch Kohlensäure-Entwickelung hervorgerufen wird.

Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser gerührt mit Sodalösung in der Wärme alkalisch gemacht, und die alkalische Lösung mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das unzersetzte Anisaldehyd und kleine Mengen einer in Wasser unlöslichen Säure, welche der Neutralisation entgangen sind. Beide Körper werden durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt.

Die mit Aether extrahirte alkalische Flüssigkeit, muss zunächst von einer braunen schmierigen Masse abfiltrirt oder abgegossen [1], und durch kurzes Erwärmen vom aufgelösten Aether befreit werden. Setzt man nun zu der so gewonnenen braun gefärbten Lösung Salzsäure hinzu, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher beim Stehenlassen in der Kälte theilweise krystallisirt und theilweise als eine schwere braune pulvrige Masse sich zu Boden senkt. Der Niederschlag besteht wirklich aus zwei ganz verschiedenen Producten, welche jedoch sehr leicht von einander zu trennen sind. Zu dem Zweck wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gekocht, wobei sich der krystallinisch aussehende Theil vollständig auflöst, und sich beim Erkalten in schönen Blättern ausscheidet. Der ungelöst gebliebene Theil wird, am besten aus seiner Lösung in Eisessig, ebenfalls in Krystallen erhalten. Das saure Filtrat von dem obigen Niederschlag enthält neben Bernsteinsäure nur noch geringe Mengen der in Wasser löslichen Säure, die man durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser leicht gewinnen kann.

---

[1] Siehe Seite 29.

I. Anisylcrotonsäure.[1]

$$C_6 H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH = CH - CH_2 - CO_2 H \end{cases}$$

Diese Säure krystallisirt aus Wasser, wie oben schon bemerkt, in schönen Blättern, welche durch 2—3maliges Umkrystallisiren ganz farblos und rein zu erhalten sind. Sie ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei 106,°5 beobachtet.

Die Analyse ergab für diese Säure, welche bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde, folgende Zahlen.

I. 0,2506 grm Substanz gaben 0,6310 CO_2 und 0,1393 H_2O
II. 0,2421 » » » 0,6085 » » 0,1390 »

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11} H_{12} O_3$	I	II
C = 68,75	68,67	68,55
H = 6,25	6,17	6,38

Diese Säure ist somit isomer und am nächsten verwandt mit der von Perkin aus Anisaldehyd und Propionsäure dargestellten *Paramethyloxyphenylcrotonsäure*[2], welcher wie Fittig[3] gezeigt hat, und die Arbeiten von

[1] Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Fittig bezeichne ich als *Anisyl* die einwertige *Paramethyloxyphenylgruppe*

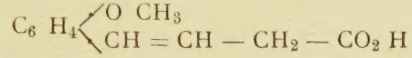
$$\left(C_6 H_4 \begin{cases} OCH_3 \end{cases}\right)$$

Ich glaube dass dadurch viel zur Vereinfachung der Nomenklatur dieser Körperreihe beigetragen wird, welche sonst eine zu complicirte und abschreckende Form erreichen würde.

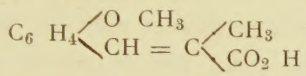
[2] Journal of the chemical society 1877. I. 411.

[3] Annalen 195. 171.

Conrad, Baeyer und Jayne bewiesen haben, nicht die Formel



wie Perkin angenommen hat, sondern die Formel



zukommt. Estere Formel kommt unzweifelhaft meiner Säure zu, wie aus ihrer Bildungsweise und ihrem sonstigen Verhalten zur Evidenz hervorgeht.

Sie löst sich leicht in kohlensaurem Natrium auf, und ist, wie ihre Formel verlangt, einbasich. Zur bessern Characterisirung stellte ich folgende Salze dar.

Anisylerotonsaures Baryum. $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba+3H_2O$ — Es wurde dargestellt durch Neutralisiren der in heissem Wasser gelösten Säure mit Baryumcarbonat. Beim Erkalten der klar abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz in schönen Blättern, die der freien Säure sehr ähnlich aussehen, nur etwas undurchsichtiger sind. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich.

0,2638 grm des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0250 H_2O und gaben 0,1081 $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden
$(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$	
$Ba = 23,91$	24,01
$H_2O = 9,44$	9,47

Anisylcrotonsaures Calcium $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca+2H_2O$. Es wurde ebenso dargestellt wie das Baryumsalz. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dasselbe in schönen langen harten Nadeln, die in kaltem Wasser schwerer löslich sind als das Baryumsalz.

0,2292 grm verloren bei 100° 0,0181 H_2O und gaben 0,0682 $CaSO_4$

Berechnet für		Gefunden
$(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$		
Ca	= 8,73	8,75
H_2O	= 7,86	7,91

Anisylcrotonsaures Silber. $C_{11}H_{11}O_3Ag$. — Um dieses zu erhalten neutralisirt man die Säure mit Ammoniak und fällt das Salz mit Silbernitrat aus. Es ist in kochendem Wasser etwas löslich, es lässt sich aber daraus nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; desshalb wurde vorgezogen den ausgewaschenen Niederschlag direct zu analysiren.

0,2909 grm des bei 70° getrockneten Salzes gaben 0,4677 CO_2 0,0964 H_2O und 0,1052 Ag.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11}H_{11}AgO_3$		
C	= 44,14	43,84
H	= 3,67	3,68
Ag	= 36,12	36,16

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. — Die fein gepulverte Anisylcrotonsäure wurde mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht. Beim längeren Schütteln löst sich die Säure vollständig auf unter Rothwerden der Lösung, aber auch nach mehreren Tagen scheidet sich nichts aus. Nur wenn man die Lösung in einem offenen Gefäss über Kali stehen lässt, scheidet sich eine rothgefärbte Kruste ab, welche, auch wenn sie trocken geworden ist, noch stark raucht. Da es nicht möglich gewesen ist, dieses Product umzukrystallisiren, machte ich davon nur eine Brombestimmung und fand, dass nur eine geringe Menge (9%) von Brom in demselben noch enthalten war. Wenn man die Bromwasserstofflösung mit

Wasser versetzt, bekommt man einen schönen, weissen flockigen Niederschlag, welcher sich in kohlensaurem Natrium auflöst, und durch Säuren wieder ausfällbar ist. Es ist aber leider nicht möglich gewesen, die Säure selbst oder irgend eines von den Salzen krystallisirt zu erhalten: Säure wie Salze bilden beim Trocknen eine zähe gummiartige Masse, mit der man sehr wenig anfangen kann. — Dieser Versuch zeigt uns nur, dass das Bromwasserstoffadditionsproduct sehr unbeständig ist; wir werden im Folgenden sehen, dass keins von den direkten Additionsproducten weder mit H_2 noch mit Br_2 erhalten werden konnte.

Verhalten gegen Wasserstoff im Entstehungszustande. — Obgleich die Anisylcrotonsäure 3 Tage lang mit Natriumamalgam behandelt wurde, und immer dafür gesorgt wurde, dass die Lösung nur schwach alkalisch blieb, ist es doch nicht gelungen, auch nur geringe Mengen von der gesättigten Säure zu erhalten. Wenn man die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt, erhält man die ganze *Anisylcrotonsäure* unverändert zurück.

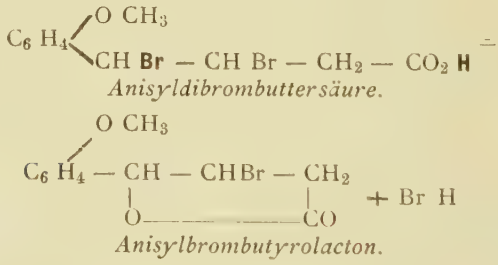
Einwirkung von Brom. — Setzt man zu einer Lösung der Anisylcrotonsäure in Chloroform die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, hinzu und kühlt dabei mit Eis ab, so verschwindet das Brom augenblicklich, und wenn die Säure ganz rein gewesen ist, entwickelt sich keine Spur von Bromwasserstoff. Lässt man jetzt das Lösungsmittel verdunsten, so fängt die Lösung an stark zu rauchen, die Gefässwände werden feucht und nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels bleiben schöne gut ausgebildete Krystalle zurück, welche nach dem Abpressen, sich in Chloroform

wieder leicht auflösen lassen, und daraus ganz farblos erhalten werden können. Die gewonnenen Krystalle schmelzen constant bei 118°,5, und lösen sich in kohlensaurem Natrium nicht auf.

Die mit Kalk ausgeführte Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,3016 grm Substanz gaben 0,215 Br Ag	
Berechnet für $C_{11}H_{11}BrO_3$	Gefunden
Br = 29,52	29,45

Das Bromproduct enthält also nur 1 Atom Brom und ist keine Säure, sondern ein neutraler Körper, sehr wahrscheinlich das *Anisylbrombutyrolacton*. Die Neigung zur Lactonbildung ist hier so gross, dass das eine Bromatom des Dibromadditionsproductes schon in der Kälte (ohne Mitwirkung irgend welcher Reagenz mit dem H der Carboxylgruppe in Form von Bromwasserstoff austritt, und die Lactonbindung eintritt.



Darstellung des Anisylbrombutyrolactons $C_{11}H_{11}BrO_3$. — Da bei der obigen Darstellungsweise die Ausbeute eine geringe war, kaum 50 % der theoretischen, suchte ich nach einer rationnelleren Methode, und als solche hat sich folgende herausgestellt. Man übergiesst die Anisylcrotonsäure mit wenig Schwefelkohlenstoff und setzt unter Abkühlung bei 0° die berechnete Menge Brom, ebenso

in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzu. Das Brom wird rasch und vollständig beim Umschütteln aufgenommen, die Krystalle der Anisylcrotonsäure verschwinden, und ein fein krystallinisches Pulver scheidet sich aus. Man saugt jetzt das Product ab, und lässt an der Luft trocknen; die kleinen Mengen, die sich noch in Lösung befinden, kann man leicht gewinnen durch rasches Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in einem trockenen Luftstrome. Das so gewonnene Product stellt zweifelsohne die *Anisyldibrombuttersäure* $C_{11} H_{12} Br_2 O_3$ dar. Letztere ist aber nicht beständig; sobald das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist, fängt eine regelmässige Bromwasserstoffentwickelung an, welche mehrere Tage dauert, und das Product geht fast quantitativ in das *gebromte Lacton* über. Man braucht jetzt nur das zurückgebliebene weisse Pulver in Chloroform aufzulösen, um die schönen Krystallen des *Anisylbrombutyrolactons* zu erhalten. In noch besser ausgebildeten stark glänzenden Prismen erhält man es durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Herr Dr. Liweh hatte die Güte diese Krystalle zu messen. Er theilte mir folgendes mit:

Krystallsystem monosymmetrisch
$a : b : c. = 1.6554 : 1 : 0.5997$
$\beta = 85° 56'.$

Die kleinen wasserklaren Krystalle bilden dünne Blättchen nach dem Orthopinakoïd. In einem Falle liess sich die Combination

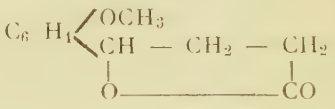
$\infty P \infty$ (100) ∞P (110) $P \infty$ (011)

beobachten [1].

1 Das Nähere wird demnächst in der Groth'schen Zeitschrift für Krystallographie erscheinen.

Das *Anisylbrombutyrolacton* ist das erste Beispiel eines so schön krystallisirenden Bromlactones, welches sich direkt durch einfache Dissociation eines Dibrom-additionsproductes bildet.

Das Anisylbutyrolacton



Um die Constitution des *Anisylbrombutyrolactons* sicher zu stellen, versuchte ich das Brom gegen Wasserstoff auszutauschen, und so das gesättigte Lacton zu erhalten. Zu diesem Zwecke löste ich mein Product in Eisessig auf, verdünnte die Lösung mit Alkohol und liess darauf Natrium amalgam einwirken, indem ich dafür sorgte, dass die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Einwirkung sauer blieb. Die farblose saure Lösung wurde jetzt vom Quecksilber abgegossen, durch Destillation vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natriumalkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Der Rückstand aus dem Aetherauszug war eine braune flüssige Masse, welche bei o° krystallinisch erstarrte. Das Product lässt sich aus *Aether-Ligroïn* noch besser aus kochendem Wasser umkrystallisiren; ein rasches Abkühlen ist aber nothwendig, um es direkt in fester Form abzuscheiden. Es krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in feinen Blättchen, welche bei 53°,5 schmelzen. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist es leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich; in kohlensaurem Natrium löst es sich gar nicht auf.

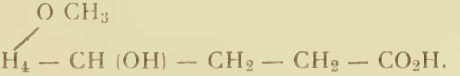
Die Analyse ergab die Formel des *Anisylbutyrolactons* $C_{11}H_{12}O_3$.

0,1631 grm gaben 0,4125 CO_2 und 0,0916 H_2O.

Berechnet für C_{11} H_{12} O_3	Gefunden
C = 68,75	68,97
H = 6,25	6,24

Die Ausbeute an *Lacton* bei diesem ersten Versuch war aber eine sehr geringe, und es gelang mir aus der von dem Lacton befreiten alkalischen Lösung eine beträchtliche Menge von regenerirter *Anisylcrotonsäure* zu gewinnen. Wie letztere entstanden, ist nicht leicht zu erklären, ich machte aber bei einem zweiten Versuch die Beobachtung, dass, wenn man den Alkoholzusatz vermeidet, und bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, die Ausbeute an Lacton eine viel grössere ist, und keine Spur von *Anisylcrotonsäure* sich bildet.

Das *Anisylbutyrolacton* besitzt einen schwach aromatischen Geruch, und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Gegen Basen verhält es sich wie die anderen Lactone. Es gibt beim Kochen damit die Salze der *Anisyloxybuttersäure*.

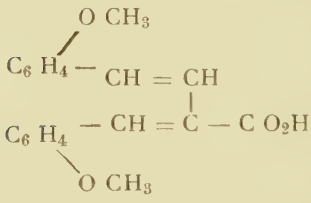


Anisyloxybuttersaures Baryum. Das Lacton lösst sich beim Kochen mit einer Barythydratlösung ziemlich leicht auf. Die so gewonnene Lösung wurde mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, abfiltrirt und eingedampft. Das Baryumsalz krystallisirt nicht, es bildet beim Trocknen eine spröde harzige Masse, welche in Wasser so wie in Alkohol ziemlich leicht lösslich ist. Wegen ungenügenden Materials musste auf eine Analyse des Salzes verzichtet werden.

Anisyloxybuttersäure. Die wässrige Lösung des Baryumsalzes wurde mit Salzsäure angesäuert und direkt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des

Aethers bleibt die Oxysäure als eine in der Kälte erstarrende weisse Masse zurück. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure, ist in kohlensaurem Natrium sehr leicht lösslich, und schmilzt gegen 80° wahrscheinlich unter theilweiser Zersetzung. Durch kurzes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure verwandelt sie sich vollständig in das in kohlensaurem Natrium unlössliches *Anisylbutyrolacton*.

II. Dianisylpentolsäure.



Diese Säure lässt sich am besten, wie oben schon bemerkt, aus Eisessig umkrystallisiren, worin sie sich in der Wärme leicht, in der Kälte nur sehr wenig auflöst. Sie krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels, wenn rein, in langen *gelben* Nadeln, wenn noch unrein, in Krystallgruppen, die aus ganz feinen kleinen Nädelchen bestehen. Die Dianisylpentolsäure ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff lösslich; in Wasser ist sie fast ganz unlösslich, wodurch sie sich sehr gut von der Anisylcrotonsäure trennen lässt. Da die gelbe Färbung der Krystalle sehr auffallend war, versuchte ich durch wiederholtes Umkrystallisiren, durch Kochen mit Thierkohle, so wie durch Darstellung der Salze und Wiederausfällung sie zu entfärben. Letzteres ist aber nicht möglich; die gelbe Farbe ist der Säure eigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei

160° beobachtet; über ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich.

Die bei 100° getrocknete Säure wurde analysirt.

I 0,2085 gaben 0,560 CO_2 und 0,1072 H_2O.
II 0,2027 gaben 0,5453 CO_2 und 0,1038 H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4$	Gefunden I	II
C = 73,54	73,25	73,36
H = 5,80	5,71	5,69

Somit besitzt die Säure die empirische Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_4$. Sie ist, wie die Salze zeigen, einbasisch. Die Bildung einer so zusammengesetzten Säure lässt sich leicht erklären, wenn man letztere als ein secundäres Product auffasst, welches durch Einwirkung des *Anisaldehydes* auf die *Anisylcrotonsäure* entsteht.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH=CH\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH=O\\OCH_3\end{cases} + H_2 = \begin{matrix}C\\|\\C-CO_2H\end{matrix}$$

Anisaldehyd — *Anisylcrotonsäure*

$$C_8H_8O_2 + C_{11}H_{12}O_3 =$$

Dianisylpentolsäure

$$C_{19}H_{18}O_4 + H_2O$$

Dianisylpentolsaures Baryum $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + 2H_2O$. Da das Salz in Wasser fast ganz unlösslich ist, musste es dargestellt werden durch Fällen der in Ammoniak aufgelösten Säure mit einer Lösung von Chlorbaryum. Der Niederschlag ist fast vollständig weiss und flockig, und lässt sich sehr gut abfiltriren und waschen. In heissem verdünntem Alkohol löst sich das Salz ziemlich leicht auf, und krystallisirt daraus in weissen voluminösen seidenglänzenden Blättern, welche sich aber schon in der Lösung rascher nach dem Abfiltriren beim Stehenlassen

gelb färben. Diese Farbenumwandlung der Krystalle ist sehr wahrscheinlich mit Wasserverlust verbunden; das vom Krystallwasser befreite Salz ist wenigstens ebenso gelb gefärbt wie die Säure. Bei 120° erleidet das Salz schon Zersetzung.

0,3110 grm verloren bei 100° 0,0143 H_2O und gaben 0,0908 $BaSO_4$

Berechnet für		Gefunden
$(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + 2H_2O$		
H_2O =	4,55	4,59
Ba =	17,31	17,16

Dianisylpentolsaures Calcium. $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ca + 3H_2O$. Dasselbe wurde ganz in derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es sieht dem Baryumsalz sehr ähnlich, ist aber beständiger als dieses, da es sich bis auf 130°, ohne dass es Zersetzung erleidet erhitzen lässt.

0,2302 grm verloren schon bei 100° 0,0192 H_2O und gaben 0,0432 $CaSO_4$

Berechnet für		Gefunden
$(C_{19}H_{17}O_4)_2Ca + 3H_2O$		
H_2O =	7,58	8,34
Ca =	6,07 (wasserfrei)	6,02

Dianisylpentolsaures Silber $C_{19}H_{17}O_4Ag$. Es wurde dargestellt durch Fällen der neutralen Ammoniumsalzlösung, mit einer neutralen Silberlösung. Der hellgelb gefärbte Niederschlag ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak auf. Es wurde bei 70° getrocknet und analysirt.

0,1996 grm gaben 0,3989 CO_2 0,0760 H_2O und 0,0520 Ag

Berechnet für		Gefunden
$C_{19}H_{17}O_4Ag$		
C =	54,67	54,55
H =	4,07	4,22
Ag =	25,89	26,05

Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure. Die Krystalle der Dianisylpentolsäure lösen sich, in einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure, gar nicht auf. Erst nach mehreren Tagen überziehen sie sich mit einer harzigen Haut, aber sie bestehen dann der Hauptsache nach noch aus der unveränderten Säure.

Einwirkung von Brom. Die Dianisylpentolsäure wurde in Chloroform suspendirt und zunächst mit der zwei Atomen entsprechenden Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, behandelt. Das Brom verschwindet ziemlich rasch, und die Krystalle lösen sich auf; nur gegen Ende der Reaction macht sich eine geringe Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Lässt man aber jetzt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten, so fängt die Lösung an stark zu rauchen, färbt sich immer dunkler, und zuletzt bleibt eine braune harzige Masse zurück, woraus man nur Spuren der unveränderten *Dianisylpentolsäure* wieder gewinnen kann. Ein zweiter Versuch wurde angestellt unter Anwendung von wasserfreiem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, und nachherigem Entfernen des letzteren mittelst eines trockenen Luftstromes. Das Endproduct war aber wieder dasselbe, eine braune harzige Masse, mit der man gar nichts anfangen konnte.

Da die Säure nach der oben aufgestellten Constitutionsformel zweimal ungesättigt sein soll, wurde eine andere Portion der in Chloroform suspendirten Säure mit der doppelten Menge Brom behandelt. Das Brom wird nach und nach aufgenommen, die Krystalle lösen sich auf, gegen Ende aber fängt eine ziemlich starke Bromwasserstoffentwickelung an, und die vorher nur hellgelb gefärbte Lösung färbt sich dunkler. Lässt man jetzt das

Lösungsmittel freiwillig verdunsten, so dauert die Bromwasserstoffentwickelung weiter, und zuletzt bleiben sehr grosse schöne Krystalle zurück, in einer harzigen Masse eingebettet. Die Krystalle lassen sich, nach dem Abpressen, sehr leicht aus Chloroform umkrystallisiren, und so ganz farblos erhalten. Sie schmelzen dann bei 140° unter Zersetzung (Bromausscheidung?), und sind in kohlensaurem Natrium in der Kälte unlösslich.

0,2470 grm gaben 0,2615 Br Ag

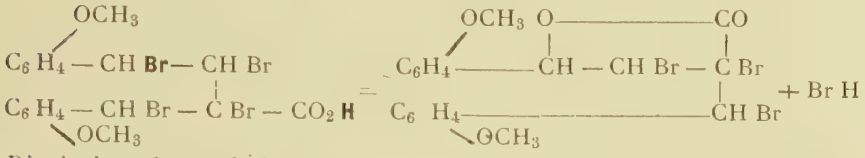
Berechnet für	Gefunden
$C_{19} H_{17} O_4 Br_3$	
Br = 45,53	45,46

Das Bromproduct enthält also nur 3 Bromatome, und ist keine Säure, sondern zweifelsohne ein dreifach gebromtes Lacton.

Es ist leider unmöglich gewesen, obgleich mit aller Sorgfalt gearbeitet wurde, diesen Körper wieder und in grösserer Menge zu gewinnen. Alle weiteren Versuche bei Anwendung von Chloroform so wie bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel gaben als Endproduct eine tiefbraune harzige Masse. Was für Bedingungen einzuhalten sind, um dieses so schön krystallisirende Product zu erhalten, habe ich leider nicht auffinden können.

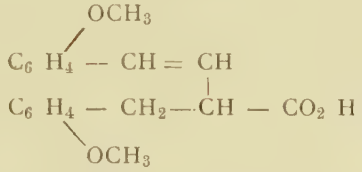
Aus allen diesen Versuchen geht indessen hervor, dass die Bromadditionsproducte der Dianisylpentolsäure, nicht existenzfähig sind, und dass die *Dianisyltetrabromvaleriansäure* $C_{19} H_{18} O_4 Br_4$, unter sehr günstigen noch nicht aufgeklärten Bedingungen, sich in der Weise spalten kann, wie wir es schon bei der *Anisyldibrombuttersäure* gesehen haben. Das eine der 4 Bromatome, und zwar das in der γ Stellung befindliche, spaltet sich mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe in

Form von Bromwasserstoff ab, und das Endproduct ist hier ein dreifach gebromtes Lacton, das *Dianisyltribrompentalacton*.



Dianisyltetrabromvaleriansäure. *Dianisyltribrompentalacton.*

Dianisylpentylensäure.



Lässt man auf die gelbe Lösung der Dianisylpentolsäure in kohlensaurem Natrium Natriumamalgam 2—3 Stunden einwirken, so entfärbt sich die Lösung vollständig. Filtrirt man jetzt die farblose Lösung und setzt Salzsäure hinzu so erhält man keinen gelben Niederschlag mehr, sondern nur eine starke milchige Trübung. Die neue Säure lässt sich sehr leicht mit Aether extrahiren, sie bleibt dann beim Abdampfen des Aether als weisse weiche Masse zurück, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt. Sie ist in Wasser sehr wenig lösslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol auf, schwer in Schwefelkohlenstoff, noch schwerer in Ligroïn. Am schönsten krystallisirt dieselbe in Gruppen von harten Nadeln aus Schwefelkohlenstoff. Aus der Lösung in Benzol erhält man kleine glänzende Prismen, welche beim Liegen an der Luft vollständig ihren Glanz verlieren[1] (verwittern),

[1] Ein ähnliches Verhalten zeigt die *Melilotsäure*. Hochstetter, Dissertation 1884.

während ihr Schmelzpunkt beträchtlich erhöht wird. Um zu constatiren, was eigentlich die Verwitterung verursacht, wurden die glänzenden Krystalle zwischen Filtrirpapier wiederholt abgepresst, noch eine halbe Stunde an der Luft liegen gelassen, jetzt gewogen und drei Tage lang im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen.

0,2522 grm verloren 0,0495 grm

Berechnet für		Gefunden
4 Mol. H_2O	= 18,70	
1 » C_6H_6	= 20,00	19,63 %

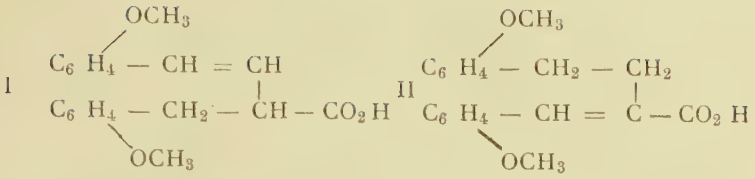
Eine zweite Portion der noch glänzenden vom anhängenden Benzol befreiten Krystallen, wurde in einem Röhrchen bis auf 100° erhitzt, und die entweichenden Dämpfe aufgefangen. Das Destillat bestand ausschliesslich aus Benzol. Durch diese zwei Versuche wurde bewiesen, dass die Säure mit einem Molekül Benzol krystallisirt, welches aber sehr leicht entweicht und die Verwitterung so wie die Erhöhung des Schmelzpunktes der Krystalle verursacht.

Zur Analyse wurde angewendet die aus der Schwefelkohlenstofflösung erhaltenen Krystalle. Letztere sind vollständig farblos, schmelzen bei 111° und verwittern nicht an der Luft.

I 0,2130 gaben 0,5726 CO_2 und 0,1266 H_2O
II 0,2285 » 0,6102 » » 0,1323 »

Berechnet für			Gefunden	
$C_{19}H_{22}O_4$	$C_{19}H_{20}O_4$		I	II
C = 72,61	73,08		73,28	72,83
H = 7,32	6,41		6,60	6,43

Somit kommt dieser Säure die empirische Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_4$ zu: sie ist in Folge dessen nicht die vollständig gesättigte *Dianisylvaleriansäure,* sondern enthält noch eine doppelte Bindung und kann als *Dianisylpentylensäure* bezeichnet werden. Letzterer würden die zwei folgenden Formeln entsprechen.



Die erste dieser Formeln hat aber alle Wahrscheinlichkeiten für sich, zunächst weil wie die Erfahrung gezeigt hat, die Sättigung am leichtesten an dem Kohlenstoffatom vor sich geht, welches am nächsten der Carboxylgruppe steht, und dann, weil nur mit der ersten Formel das nachher beschriebene Verhalten dieser Säure gegen Brom leicht zu erklären ist.

Dianisylpentylensaures Baryum. — Die Lösung der Dianisylpentylensäure in Ammoniak, trübt sich beim Zusatz einer Chlorbaryumlösung milchig; durch Schütteln gelingt es die Flüssigkeit zu klären, das Salz scheidet sich aber an den Wänden des Gefässes als eine schmierige weiche Masse ab. Ebenso verhält es sich, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann wieder abkühlen lässt. Da es also nicht möglich war, das Salz in sicher reiner Form zu erhalten, musste auf eine Analyse desselben verzichtet werden.

Dianisylpentylensaures Calcium. $(C_{19}\ H_{19}\ O_4)_2\ Ca + 2\ H_2O$. — Man erhält dasselbe als einen weissen flockigen Niederschlag, durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung der Säure in Ammoniak. Es ist in Wasser fast unlösslich. In kochendem Weingeist löst es sich auf, beim Erkalten der Lösung scheidet sich aber wieder amorph aus. Nur aus einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung, und unter sehr günstigen Bedingungen, gelingt es kleine sternförmige Krystalle zu erhalten. Analysirt wurde der gut gewaschene und an der Luft getrocknete Niederschlag.

0,2860 verloren bei 100° 0,0154 H_2O
und gaben 0,0574 $CaSO_4$

Berechnet für $(C_{19}H_{19}O_4)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
H_2O = 5,16	5,38
Ca = 5,73	5,90

Dianisylpentylensaures Silber ($C_{19}H_{19}O_4Ag$). — Setzt man zu der in Ammoniak aufgelösten Säure, eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet ein blendend weisses Pulver darstellt. In Wasser ist das Salz fast unlösslich.

I 0,2698 gaben 0,0690 Ag 0,5405 CO_2 und 0,1164 H_2O
II 0,2286 » 0,0590 Ag.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4Ag$	Gefunden I	Gefunden II
C = 54,41	55,64	—
H = 4,53	4,79	—
Ag = 25,77	25,57	25,80

Setzt man zu der stark alkalischen Lösung der *Dianisylpentylensäure*, (wie man sie direkt nach der Einwirkung von Natriumamalgam erhält) nicht die genügende Menge Salzsäure hinzu, um die ganze Säure frei zu machen, so krystallisirt ein Salz heraus, welches in Wasser fast unlösslich ist und von Aether gar nicht aufgenommen wird. Das Salz lässt sich sehr gut abfiltriren und aus Weingeist umkrystallisiren. Eine Analyse davon wurde nicht ausgeführt, es ist aber sehr wahrscheinlich ein *saures Natriumsalz*, respective eine Verbindung des *neutralen Natriumsalzes* $C_{19}H_{19}O_4Na$ mit x Molekülen der Säure $C_{19}H_{20}O_4$.

Die *Dianisylpentylensäure* wurde noch 2 Tage lang mit Natriumamalgam in der Wärme behandelt, unter Abstumpfung des freien Alkalis und öfterem Abgiessen

von Quecksilber; es ist aber nicht möglich gewesen, die vollständig gesättigte Säure, die *Dianisylvaleriansäure* zu erhalten.

Einwirkung von Brom. — Setzt man zu einer Lösung der Dianisylpentylensäure in Chloroform die berechnete Menge Brom hinzu, und kühlt mit Eis ab, so verschwindet ziemlich rasch die Farbe des Broms, und nur gegen Ende der Reaction treten kleine Mengen Bromwasserstof auf. Lässt man aber nun die klare fast farblose Lösung abdunsten, so wird die Bromwasserstoffentwickelung stärker, die Lösung färbt sich und zuletzt bleibt ein dicker Syrup zurück, woraus man nur mittelst Eisessig eine kleine Menge eines krystallisirten Körpers erhalten kann.

Um eine reichere Ausbeute an diesem Körper zu erhalten, wurde ebenso verfahren wie bei der Bromirung der *Anisylcrotonsäure*. Die Säure wurde mit Schwefelkohlenstoff übergossen, und die berechnete Menge Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstoff aufgelöst bei O° hinzugesetzt. Das Brom verschwindet beim Umschütteln ziemlich rasch, und nach einigen Minuten wird die ganze Masse fest, indem sich ein kleinkrystallinisches Bromproduct ausscheidet. Letzteres scheint die sehr unbeständige *Dianisyldibromvaleriansäure* zu sein. Man saugt jetzt das Product ab und lässt es am besten über Kali stehen, damit die Bromwasserstoffabspaltung rascher vor sich geht. Nach drei Tagen wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

0,2399 grm gaben 0,1737 Br Ag.

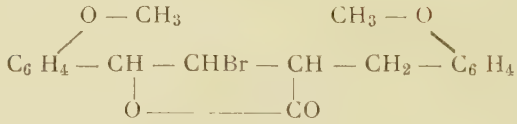
Berechnet für		Gefunden
$C_{19} H_{20} Br_2 O_4$	$C_{19} H_{19} Br O_4$	
33,89	20,46	30,80

Die Brombestimmung zeigt, dass der Körper zum grossen Theil noch aus dem *Dibromadditionsproduct* besteht: versucht man aber jetzt denselben aus Chloroform, worin er sich ziemlich leicht auflöst, umzukrystallisiren, so fängt die Bromwasserstoffentwickelung von Neuem an und als Endproduct bleibt der oben erwähnte dicke Syrup. Durch Lösen in Eisessig gelingt es hingegen, direct den oben erwähnten krystallisirten Körper zu erhalten. Letzterer einmal umkrystallisirt, bildet ganz feine seidenglänzende Nadeln, welche bei 136° schmelzen und in kohlensaurem Natrium in der Kälte unlöslich sind.

0,1977 grm gaben 0,0960 Br Ag.

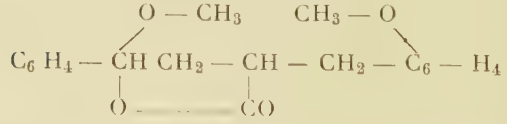
Berechnet für	Gefunden
$C_{19}H_{19}BrO_4$	
20,46	20,66

Somit ist dieser Körper ein einfach gebromtes Lacton, das *Dianisylbrompentalacton*



welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der *Dianisyldibromvaleriansäure* entsteht. Die Umwandlung geht aber hier nicht quantitativ vor sich, man erhält etwa 50 % der theoretischen Ausbeute.

Dianisylpentalacton.



Lässt man auf die Lösung des *Dianisylbrompentalactons* in Essigsäure Natriumamalgam einwirken und

sorgt man dafür, dass die Lösung sauer bleibt, so gelingt es leicht, das eine Bromatom gegen Wasserstoff auszutauschen. Filtrirt man jetzt die essigsaure Lösung ab und neutralisirt mit kohlensaurem Natrium, so scheidet sich das Lacton als Niederschlag ab und lässt sich direkt abfiltriren. Das so gewonnene Product ist in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, etwas schwerer in Essigsäure löslich. Aus letzterer krystallisirt dasselbe in kleinen dicken prismatischen Krystallen, welche bei 83° schmelzen und in kohlensaurem Natrium unlöslich sind.

0, 2285 gaben 0,6096 CO_2 und 0,1311 H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$	Gefunden
C = 73,08	72,76
H = 6,41	6,38

Somit ist dieser Körper, das mit der *Dianysilpentylensäure* isomere gesättigte *Dianisylpentalacton*. Gegen Basen verhält es sich wie alle anderen Lactone.

Dianisyloxyvaleriansaures Baryum. — Uebergiesst man das gepulverte Lacton mit einer heiss gesättigten Lösung von Barythydrat und kocht man damit am Rückflusskühler, so schmilzt es zunächst und geht nach und nach, obgleich ziemlich schwer, in Lösung. Entfernt man jetzt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft die abfiltrirte Lösung im Wasserbade ab, so bleibt das Oxysalz, als eine gummiartige Masse zurück, welche in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht lösslich ist. Analysirt wurde das Salz nicht. — Setzt man zu der mit Eis abgekühlte Lösung des Salzes Salzsäure hinzu, so fällt die *Oxysäure* heraus, welche man leicht mittelst Aether extrahiren, und so als eine weisse Krystallmasse bekommen kann. Sie ist sogar nach dem Trocknen über Schwefelsäure in kohlensaurem Natrium leicht lösslich, und lässt sich aus der alkalischen Lösung wieder unverändert ausfällen.

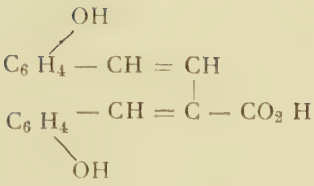
II^{b}. Einwirkung von Salzsäure auf die Dianisylpentolsäure.

Zum Schluss dieses Kapitels will ich kurz, über einen Versuch berichten, welcher wegen Mangels an Zeit und Material leider nicht zu Ende geführt werden konnte. Erhitzt man die *Dianisylpentolsäure*, mit einem Ueberschuss von nicht zu concentrirter Salzsäure, in einem geschlossenen Rohr 15—20 Stunden auf 110°, so verlieren die Krystalle nach und nach, ohne zu schmelzen oder sich aufzulösen, ihre gelbe Farbe: das zurückgebliebene noch krystallisirt aussehende Produkt ist in Wasser kaum löslich, lösst sich aber leicht in Aether und Chloroform auf, schwerer in Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Aus letzterem lässt es sich sehr leicht umkrystallisiren, und in schönen weissen feinen nadelförmigen Krystallen erhalten, welche erst bei 230° schmelzen.

0,2217 gaben 0,5854 CO_2 und 0,1096 H_2O.

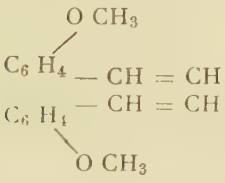
Berechnet für		Gefunden
I	II	
$C_{18}H_{16}O_4$	$C_{17}H_{14}O_4$	
73,00	72,34	72,04
5,40	4,96	5,49

Eine zweite Analyse konnte nicht ausgeführt werden. Die Zahlen, welche bei dieser einzigen Analyse gefunden worden sind, passen zwar für keine der oben berechneten Formeln gut, sie sprechen aber sicher vielmehr für die zweite wie für die erste. Es wäre in diesem Falle gelungen, die zwei Methylgruppen abzuspalten, und so die *Paradioxydiphenylpentolsäure* zu erhalten.



Das Baryum- und Calciumsalz dieser Säure sind wenig characteristisch. Man erhält sie als flockige Niederschläge beim Fällen der in Ammoniak aufgelösten Säure mit Chlorbaryum- resp. Chlorcalciumlösung. Beide Salze sind in kaltem Wasser schwer, in warmem etwas leichter löslich; es ist indessen nicht möglich, dieselbe in deutlichen Krystallen zu gewinnen.

III. Dianisyltetrylen.



Wie schon anfangs bemerkt wurde, muss die mit Aether extrahirte alkalische Lösung des rohen Reactionsproductes vor der Abscheidung der beiden Säuren, noch von einer tiefbraungefärbten schmierigen Masse durch Filtration getrennt werden. Uebergiesst man diese Masse mit warmem Wasser, so bildet sich eine tiefbraune Lösung, während ein feinpulveriger krystallisirter Körper sich zu Boden setzt. Dieser kann durch Abfiltriren und Nachwaschen mit warmem Wasser direct ziemlich farblos erhalten werden. Er ist im Wasser, Alkohol und Aether

fast vollständig unlöslich; in Schwefelkohlenstoff löst er sich sehr schwer auf, etwas leichter in Eisessig, Chloroform und Benzol in der Wärme. Aus den drei letzteren Lösungsmitteln, am besten aus Benzol, kann man ihn leicht in sehr schönen farblosen violett fluorescirenden Krystallen erhalten. Dieser Körper zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Schmelzen; bei 225° schmilzt er zusammen, bleibt aber trübe, und erst nach 10—13 Graden bei 235°—238° wird er vollständig klar und durchsichtig. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem der oben erwähnten Lösungsmitteln wird dieses Verhalten nicht verändert. Augenscheinlich findet vor dem Schmelzpunkt eine Zersetzung statt, denn es ist kaum denkbar, dass ein anderer Körper zugegen sein sollte, welcher sich gegen alle Lösungsmitteln gleich verhält.

Analysen.

I	0,2269	gaben	0,6674	CO_2	und	0,1391	H_2O	
II	0,2330	»	0,6846	»	»	0,1365	»	
III	0,2074	»	0,6181	»	»	0,1249	»	
IV	0,2120	»	0,6246	»	»	0,1265	»	

	Berechnet für		Gefunden			
	C_8H_8O	C_9H_9O	I	II	III	IV
C =	80,00	81,20	80,22	80,13	80,25	80,35
H =	6,66	6,76	6,80	6,50	6,69	6,63

Diese vier Analysen, wovon die letztere nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Benzol vorgenommen wurde, sprechen für die erste dieser Formeln, für die Formel C_8H_8O resp. $C_{16}H_{16}O_2$. Da aber dieser Körper, wie der Versuch gezeigt hat,[1] ein Reactionsproduct zwischen Anisaldehyd $C_8H_8O_2$ und Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ ist,

[1] Durch 3ostündiges Erhitzen von Anisaldehyd mit Essigsäureanhydrid ist es nicht möglich gewesen, diesen Körper zu erhalten: daraus folgt, dass die Bernsteinsäure bei der Bildung dieses Körpers betheiligt ist.

so würde seine Bildung für die zweite Formel sprechen

$$2\ C_8\ H_8\ O_2 + C_4\ C_6\ O_4 = C_{18}\ H_{18}\ O_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2\ O$$

Die Bildung eines Körpers C_8H_8O bei dieser Reaction ist nicht zu erklären. Noch mehr aber für die Formel $C_{18}H_{18}O_2$ spricht die Bildung dieses Körpers, beim Erhitzen der *Dianisylpentolsäure* $C_{19}H_{18}O_4$ mit Kalk. Mischt man diese Säure mit Kalk und erhitzt dieses Gemenge in einer engen Röhre, so erhält man ein Sublimat, welches sich im Aether nur theilweise auflöst. Der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt erweist sich identisch mit diesem Körper. Diese Bildungsweise ist aber kaum anders zu erklären, als durch eine einfaehe Abspaltung von CO_2

$$C_{19}\ H_{18}\ O_4 + Ca\ O = C_{18}\ H_{18}\ O_2 + CO_3\ Ca$$

Da also alle diese Thatsachen gegen das Resultat der vier Analysen sprechen, da alle vier Analysen in offenem Rohr im Sauerstoffstrome ausgeführt wurden und da nicht selten vorgekommen ist, dass bei kohlenstoffreichen Körpern beständig weniger Kohlenstoff gefunden wurde,[1] so war die Vermuthung gerechtfertigt, dass bei den Analysen Kohlensäure verloren ging. Ich entschloss mich desswegen zu einer fünften Analyse, führte diese aber in geschlossenem Rohr aus, und die Zahlen, welche ich bei dieser Analyse erhalten habe, machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass meine Vermuthungen richtig waren, und dass dem Körper wirklich die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_2$ zukommt.

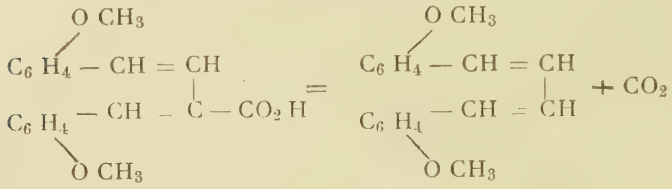
Die Analyse ergab folgende Zahlen

0,2016 gaben 0,5976 CO_2 und 0,1262 H_2O

Berechnet für $C_{18}\ H_{18}\ O_2$	Gefunden
C = 81,20	80,84
H = 6,76	6,95

[1] So zum Beispiel bei *Dioxyrreten* (Eckstrand und Bamberger).

Dieser Körper ist also sehr wahrscheinlich ein tertiäres Product der Einwirkung des Anisaldehydes auf Bernsteinsäure, ein Product, welches sich, wie oben bemerkt, einfach durch Kohlensäureabspaltung aus der *Dianisylpentolsäure* bei höherer Temperatur bildet



Dianisylpentolsäure. *Dianisyltetrylen.*

und in Folge dessen die Constitution des *Dianisyltetrylens* besitzt. Das Verhalten dieses Körpers gegen verschiedene Reagentien, so weit es studirt werden konnte, kann sehr einfach durch diese Formel erklärt werden.

Verhalten gegen Natronlauge. — Der feingepulverte Körper wird durch beständiges Kochen mit verdünnter Natronlauge, kaum verändert. Durch Abfiltriren und Umkrystallisiren kann man ihn wieder in seiner ursprünglichen Form erhalten.

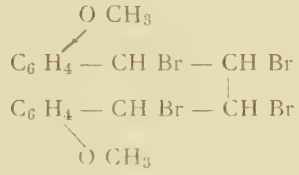
Einwirkung von Brom. — Uebergiesst man den Körper mit Schwefelkohlenstoff und setzt die berechnete Menge Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst hinzu, so verschwindet die Farbe des Brom sehr rasch, die Krystalle lösen sich auf, und ein feines Pulver scheidet sich ab. Bromwasserstoffdämpfe treten dabei gar nicht auf. Das abgesaugte und getrocknete Bromproduct stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches sich in Schwefelkohlenstoff sehr schwer, etwas leichter in Chloroform auflöst. Aus keinem dieser Lösungsmitteln kann man es aber in deutlichen Krystallen erhalten, beim Kochen mit

Chloroform zersetzt es sich sogar theilweise. Es musste desshalb direkt analysirt werden. Eine Schmelzpunktbestimmung ist auch nicht möglich, da es sich vor dem Schmelzen vollständig zersetzt.

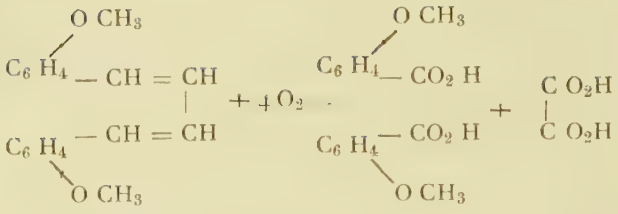
0,2316 grm. gaben 0,2940 Br Ag

Berechnet für $C_{18} H_{18} O_2 Br_4$	Gefunden
Br = 54,60	54,01.

Das Defizit an Brom ist vielleicht durch irgend eine Verunreinigung des Productes zu erklären. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass dasselbe ein *Tetrabromadditionsproduct* ist, und dass demselben die Formel des *Dianisyltetrabrombutans* zukommen muss.



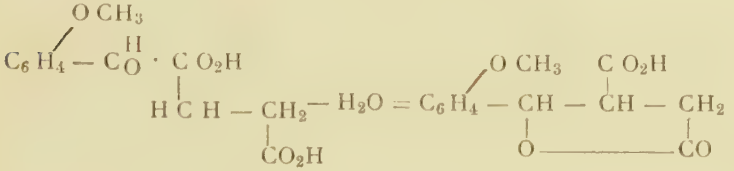
Verhalten gegen Oxydationsmittel. — Kocht man den gepulverten Körper mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, so verschwindet er nach und nach. Filtrirt man jetzt die alkalische Lösung ab, und setzt zu der farblosen Lösung Salzsäure hinzu, so erhält man einen dichten krystallinischen Niederschlag, welches in Wasser sehr schwer lösslich ist und aus verdünntem Alkohol in schönen langen glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese Krystalle schmelzen bei 182° und zeigen auch sonst alle Eigenschaften der *Anissäure* $C_8 H_8 O_3$. Augenscheinlich zerfällt der Körper bei der Oxydation in zwei Moleküle *Anissäure* und ein Molekül Oxalsäure, resp. Kohlensäure und Wasser.



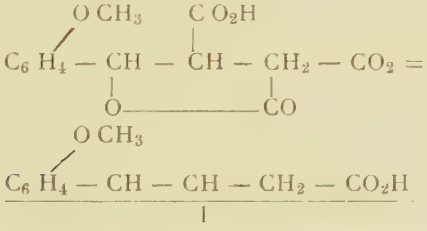
Ein genaueres Studium dieses Körpers war leider wegen Mangel an Material nicht möglich. Die Ausbeute an diesem Körper ist eine sehr geringe, wenigstens bei der Temperatur, bei welcher ich arbeiten musste, um eine grössere Ausbeute an den zwei Säuren zu erhalten. 100 grm Anisaldehyd liefern bei 120° und 30stündigem Erhitzen kaum mehr, als 2—3 grm dieses Körpers.

Ich muss überhaupt hier zum Schluss bemerken, dass die Reaction zwischen Anisaldehyd und Bernsteinsäure, keine glatte genannt werden kann. Das Anisaldehyd ist ein sehr reactionsfähiger Körper, und bildet sehr wahrscheinlich je nach der Temperatur und Dauer der Einwirkung auf Bernsteinsäure eine ganze Reihe von Producten von denen es mir gelungen ist nur die drei hier beschriebenen zu isoliren. Das Hauptproduct ist, wie ich schon oben bemerkte, wenn man ziemlich lange bei nicht zu hoher Temperatur (120°) erhitzt, die *Dianisylpentolsäure,* von der man bis zu 20 grm aus 100 grm *Anisaldehyd* erhalten kann. Um eine grössere Ausbeute von der *Anisylcrotonsäure* zu erhalten, muss man vielleicht etwas höher (bis zu 140°) erhitzen, aber nur kurze Zeit, 10 Stunden z. B.; aber auch im günstigsten Falle gelingt es nicht mehr als 10 grm aus 100 grm Anisaldehyd zu erhalten. Obgleich die Reaction nicht sehr glatt vor sich geht, so nimmt sie unzweifelhaft der Hauptsache nach folgenden Verlauf. Das Anisaldehyd tritt zunächst mit einem Molekül Bernsteinsäure nach Art der

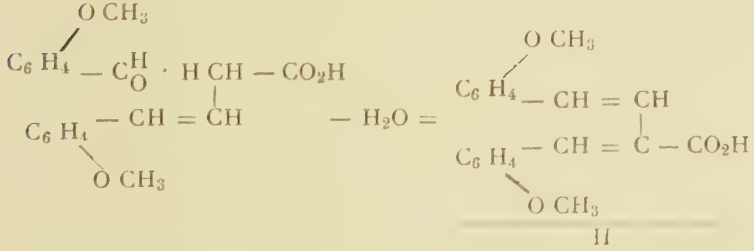
Aldolbildung zusammen und bildet eine zweibasische Oxysäure die direkt in Wasser und die Lactonsäure zerfällt



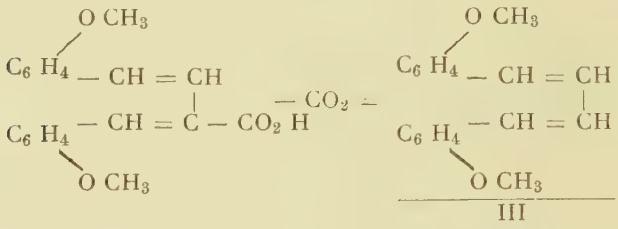
Die Lactonsäure gibt ihrerseits CO_2 ab und bildet die *Anisylcrotonsäure.*



Die Anisylcrotonsäure wirkt auf eine zweites Anisaldehydmolekül, und unter Wasserabspaltung gibt sie die *Dianisylpentolsäure.*



Und diese endlich verliert bei höherer Temperatur ein zweites Molekül CO_2 und geht in das vollständig symmetrische *Dianisyltetrylen* über.



Die Bildung der Dianisylpentolsäure und des Dianisyltetrylens als Hauptproducte bei dieser Reaction, macht es wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Bittermandelöl auf Bernsteinsäure sich analoge Körper vielleicht nur in kleiner Menge bilden. Es wäre sehr interessant dies zu constatiren; denn wenn es nicht der Fall wäre, so wäre die Condensation der Bernsteinsäure mit 2 Molekülen Aldehyd, eine characteristische Eigenthümlichkeit der aromatischen Oxyaldehyde, da dasselbe auch bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Bernsteinsäure, wie Dyson gezeigt hat, eintritt.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1863 wurde ich, Johannes Politis, in Korfù geboren, als Sohn des pract. Arztes Dr. Elias Politis. Meinen ersten Unterricht genoss ich in dem Privatgymnasium «Capodistrias» in Korfù und in dem daselbst befindlichen Staatsgymnasium, wo ich auch das Reifezeugniss erhielt. Als erste Universität besuchte ich München, wo ich mich 4 Semester dem Studium der Naturwissenschaften im Allgemeinen, hauptsächlich aber dem der Chemie gewidmet habe. Im Herbst 1883 kam ich nach Strassburg und studirte bis zum Schluss des Sommersemesters 1885. Hier beschäftigte ich mich fast ausschliesslich mit Chemie und Pharmacie.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

A. Baeyer, v. Jolly, Radlkofer, Zittel, Zimmermann, O. Fischer, Beetz und Haushofer in München;

R. Fittig, Flückiger, Rose, Hoppe-Seyler, de Bary und Wortmann in Strassburg.

Allen diesen meinen Lehrern spreche ich hiermit meinen wärmsten Dank aus. In's besondere fühle ich mich verpflichtet meinen hochverehrten Lehrern Prof. Dr. Fittig und Prof. Dr. Flückiger für manche gute Rathschläge, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.